

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **02233674 A**

(43) Date of publication of application: **17.09.90**

(51) Int. Cl.

C07D307/33
B01J 31/24
// C07B 61/00

(21) Application number: **01052853**

(22) Date of filing: **07.03.89**

(71) Applicant: **mitsubishi kasei corp**

(72) Inventor: **MIYAZAWA CHIHIRO**
TAKAHASHI KAZUNARI
KAMEO HIROSHI

(54) PRODUCTION OF LACTONES

(57) Abstract:

PURPOSE: To prolong the catalyst life and increase the yield economically by conducting the hydrogenation reaction in a liquid medium containing high boiling liquid by-product, in the production of the title compound by catalytic hydrogenation of dicarboxylic acid or dicarboxylic anhydride in the presence of a ruthenium catalyst.

CONSTITUTION: When a starting substance selected from dicarboxylic acids, dicarboxylic anhydrides and dicarboxylic esters is subjected to liquid-phase

hydrogenation in the presence of a ruthenium catalyst into the subject lactone, the hydrogenation reaction is conducted in a liquid medium containing at least 20wt.% of the high-boiling liquid fraction which is obtained after removal of the lactone products and the starting substances. The hydrogenation reaction is carried out by feeding the starting substance, the catalyst and the high-boiling liquid fraction into the reactor and introducing hydrogen therein. The hydrogen partial pressure is usually 0.1 to 100kg/cm², preferably 1 to 50kg/cm² and the temperature is preferably 100 to 200°C.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A) 平2-233674

⑤Int.Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 ⑬公開 平成2年(1990)9月17日
 C 07 D 307/33
 B 01 J 31/24
 // C 07 B 61/00 3 0 0 7822-4C C 07 D 307/32 F
 審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑭発明の名称 ラクトン類の製造法

⑯特 願 平1-52853

⑰出 願 平1(1989)3月7日

⑱発 明 者 宮 澤 千 尋 岡山県倉敷市潮通3丁目10番地 三菱化成株式会社水島工場内
 ⑱発 明 者 高 橋 和 成 岡山県倉敷市潮通3丁目10番地 三菱化成株式会社水島工場内
 ⑱発 明 者 亀 尾 広 志 岡山県倉敷市潮通3丁目10番地 三菱化成株式会社水島工場内
 ⑲出 願 人 三菱化成株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
 ⑳代 理 人 弁理士 木 邑 林

明 細 書

1 発 明 の 名 称

ラクトン類の製造法

2 特 許 請 求 の 範 囲

(1) ジカルボン酸、ジカルボン酸無水物及びジカルボン酸エステルから選ばれる原料物質をルテニウム系触媒の存在下液相で水素化することによりラクトン類を製造する方法において、水素化反応混合物から、生成ラクトン類及び原料物質を除去して得られる高沸点液状物を、少なくとも20重量%含有する液状媒体中において、水素化反応を行うことを特徴とするラクトン類の製造法。

(2) ジカルボン酸、ジカルボン酸無水物及びジカルボン酸エステルから選ばれる原料物質をルテニウム系触媒及び溶媒の存在下液相で水素化することによりラクトン類を製造する方法において、水素化反応混合物から、生成ラクトン類、原料物質及び溶媒を除去して得られる高沸点液状物を、少なくとも20重量%含有する液状媒体中において、水素化反応を行うことを特徴とするラクトン類の

製 造 法。

3 発 明 の 詳 細 な 説 明

(産業上の利用分野)

本発明はラクトン類の製造法に関するものである。詳しくは、ジカルボン酸、ジカルボン酸無水物及び/又はジカルボン酸エステルを液相で水素化することによりラクトン類を製造する方法の改良に関するものである。

(従来の技術)

ジカルボン酸、ジカルボン酸無水物及び/又はジカルボン酸エステルを水素化してラクトン類を製造する方法は古くから検討されており、これまでに多数の提案がなされている。例えば触媒として、ニッケル系触媒(特公昭43-8947号公報)、コバルト系触媒(特開昭51-95057号公報)、銅-クロム系触媒(特公昭38-20119号公報)、銅-亜鉛系触媒(特公昭42-14463号公報)等を使用して、固定床又は懸濁液相により水素化反応を行なう方法が知られている。

一方、均一系のルテニウム系触媒を使用して上

記の水素化反応を行なう方法も知られ、例えば米国特許3957827号には、 $[RuX_n(PR_1R_2R_3)_xLy]$ 型のルテニウム系触媒を使用し40~400 psiの加圧下で水素化してラクトン類を製造する方法が記載され、また米国特許4485246号には、同様の触媒による水素化反応を有機アミンの存在下で行なうことが記載されている。更に本出願人は、先に触媒としてルテニウム、有機ホスフィン及び pKa値が2より小さい酸の共役塩基を含有するルテニウム系触媒を使用し、液相で水素化する方法を提案した(特願昭82-157321公報)。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、上記のニッケル系触媒、コバルト系触媒、銅-クロム系触媒、銅-亜鉛系触媒等の固体触媒を使用する従来の方法は、反応条件が数十気圧以上の苛酷な条件の採用は避けられないという問題点があった。一方、上記均一系のルテニウム系触媒を使用する従来の方法は、反応条件が比較的温和であり、また触媒の失活が比較的に遅いので、反応に使用した触媒液を反応生成物の

混合液として反応帯域から取り出し、生成物を蒸留分離後、触媒液を反応帯域に循環使用し得る利点がある。しかし反面、ルテニウムは高価であり、また失活が比較的に遅いとはいえ、なお充分満足し得るものでなく触媒寿命の点で工業的実施上問題がある。

本発明は、上記ルテニウム系触媒を使用する方法の問題点を解決し、ジカルボン酸、ジカルボン酸無水物及び/又はジカルボン酸エステルから、工業的有利にラクトン類を製造することを目的とするものである。

(課題を解決するための手段)

本発明者等は上記の目的を達成するために検討の結果、ルテニウム系触媒の活性低下の原因が、主として反応器内におけるルテニウム金属の析出に基づくこと、及びルテニウム金属の析出の防止に、水素化反応の際に生成する高沸点の副生成物が寄与することを見出し、この知見に基づいて、更に検討を重ね本発明を完成した。即ち、本発明の要旨は、ジカルボン酸、ジカルボン酸無水物及

びジカルボン酸エステルから選ばれる原料物質をルテニウム系触媒の存在下液相で水素化することによりラクトン類を製造する方法において、水素化反応混合物から、生成ラクトン類及び原料物質を除去して得られる高沸点液状物を、少なくとも20重量%含有する液状媒体中において、水素化反応を行うことを特徴とするラクトン類の製造法に存する。

以下に本発明を詳細に説明する。

本発明におけるラクトン類の製造用原料としては、炭素数3~7の飽和又は不飽和のジカルボン酸、それ等の無水物、もしくはそれ等のジカルボン酸のエステルが挙げられ、エステルとしては低級アルキルエステルが好ましい。具体的には例えば、マレイン酸、フマル酸、コハク酸、無水マレイン酸、無水コハク酸、マレイン酸ジメチル、フマル酸ジエチル、コハク酸-ジ-n-ブチル等が使用される。

本発明における触媒としては、以下に示す(イ)ルテニウム、(ロ)有機ホスフィン及び(ハ)pKa値

が2より小さい酸の共役塩基を含有するルテニウム系触媒が挙げられる。

(イ)ルテニウム:

ルテニウムとしては、金属ルテニウム及びルテニウム化合物の何れも使用することができる。ルテニウム化合物としては、ルテニウムの酸化物、ハロゲン化物、水酸化物、無機酸塩、有機酸塩又は錯化合物が使用され、具体的には例えば、二酸化ルテニウム、四酸化ルテニウム、二水酸化ルテニウム、塩化ルテニウム、臭化ルテニウム、ヨウ化ルテニウム、硝酸ルテニウム、酢酸ルテニウム、トリス(アセチルアセトン)ルテニウム、ヘキサクロロルテニウム酸ナトリウム、テトラカルボニルルテニウム酸ジカリウム、ペンタカルボニルルテニウム、シクロペンタジエニルジカルボニルルテニウム、ジプロモトリカルボニルルテニウム、クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ヒドリドルテニウム、ビス(トリ-n-ブチルホスフィン)トリカルボニルルテニウム、ドデカカルボニルトリルテニウム、テトラヒドリドデカカルボニルテトラ

ルテニウム、オクタデカカルボニルヘキサルテニウム酸ジセシウム、ウンデカカルボニルヒドリドトリルテニウム酸テトラフェニルホスホニウム等が挙げられる。これ等の金属ルテニウム及びルテニウム化合物の使用量は通常、反応溶液1リットル中のルテニウムとして0.0001~100ミリモル程度、好ましくは0.001~10ミリモルである。

(ロ) 有機ホスフィン：

有機ホスフィン、主触媒である(イ)のルテニウムの電子状態を制御したり、ルテニウムの活性状態を安定化するのに寄与するものと考えられる。有機ホスフィンの具体例としては、トリオクチルホスフィン、トリ-n-ブチルホスフィン、ジメチル-n-オクチルホスフィン等のトリアルキルホスフィン類、トリシクロヘキシルホスフィンのようなトリシクロアルキルホスフィン類、トリフェニルホスフィンのようなトリアリールホスフィン類、ジメチルフェニルホスフィンのようなアルキルアリールホスフィン類、1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタンのような多官能性ホスフィン類が

ルエンズルホン酸等の有機酸、あるいはこれ等の酸のアンモニウム塩、ホスホニウム塩が挙げられる。また、これ等の酸の共役塩基が反応系で生成すると考えられる酸誘導体、例えば酸ハロゲン化物、酸無水物、エステル、酸アミド等の形で添加しても同様の効果が得られる。これ等の酸又はその塩の使用量は、ルテニウム1モルに対して0.01~1000モル、好ましくは0.1~100モル、更に好ましくは0.5~20モルの範囲である。

本発明の特徴とする点は、上記ルテニウム系触媒の存在下で、ジカルボン酸、ジカルボン酸無水物及び/又はジカルボン酸エステル等の原料物質を液相で水素化してラクトン類を製造する場合に、水素化反応を、水素化反応により副生する高沸点液状物を少なくとも20重量%含有する液状媒体中において、実施することである。

上記の高沸点液状物とは、水素化反応により得られる反応混合物から、生成ラクトン及び場合により存在する未反応原料物質を、蒸留等の分離手段により除去して得られる、生成ラクトン及び原

挙げられる。有機ホスフィンの使用量は通常、ルテニウム1モルに対して、0.1~1000モル程度、好ましくは1~100モルである。また、有機ホスフィンは、それ自体単独で、あるいはルテニウム触媒との複合体の形で、反応系に供給することができる。

(ハ) pKa値が2より小さい酸の共役塩基：

pKa値が2より小さい酸の共役塩基は、触媒調製中又は反応系中において、pKa値が2より小さい酸の共役塩基を生成するものであればよく、その供給形態としては、pKa値が2より小さいブレンステッド酸又はその各種の塩等が用いられる。具体的には例えば、硫酸、亜硫酸、硝酸、亜硝酸、過塩素酸、燐酸、ホウフッ化水素酸、ヘキサフルオロ燐酸、タングステン酸、燐モリブデン酸、燐タングステン酸、シリコントングステン酸、ポリケイ酸、フルオロスルホン酸等の無機酸類、トリクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ラウリルスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-ト

料物質よりも高沸点の残留液を指示する。なお、水素化反応の際、生成ラクトン及び原料物質の他に溶媒を使用した場合は、反応混合物から生成ラクトン、原料物質及び該溶媒を除去した後の高沸点の残留液を指示する。

この高沸点液状物は、水素化反応条件下で液状であり、上記ルテニウム系触媒、原料物質、生成ラクトン及び溶媒と相溶性が大きく、それ等の混合物は均一液相を形成する。

本発明の水素化反応は、上記高沸点液状物のみを媒体として行うことができるが、生成ラクトンや原料物質を溶媒として併用してもよい。この場合には、水素化反応混合物から、生成ラクトン及び原料物質の一部を留去せずに残留させ、要すれば、触媒成分を補給して、次の反応に供与すればよい。また高沸点液状物を、後述する他の溶媒と併用して水素化反応を行うこともできる。しかし、高沸点液状物と溶媒を併用する場合は、何れの場合にも、高沸点液状物を、全量に対し20重量%以上使用することが必要である。

他の溶媒としては、例えばジエチルエーテル、アニソール、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ジオキサン等のエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン、アセトフェノン等のケトン類；メタノール、エタノール、*n*-ブタノール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール等のアルコール類；フェノール類；ギ酸、酢酸、プロピオン酸、トリイル酸等のカルボン酸類；酢酸メチル、酢酸 *n*-ブチル、安息香酸ベンジル等のエステル類；ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、テトラリン等の芳香族炭化水素；*n*-ヘキサン、*n*-オクタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素；ジクロロメタン、トリクロロエタン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素；ニトロメタン、ニトロベンゼン等のニトロ化炭化水素；*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N,N*-ジメチルアセトアミド、*N*-メチルピロリドン等のカルボン酸アミド；ヘキサメチル燐酸トリアミド、*N,N,N',N'*-テトラエチルスルファミド

等のその他のアミド類；*N,N'*-ジメチルイミダゾリドン、*N,N,N,N*-テトラメチル尿素等の尿素類；ジメチルスルホン、テトラメチレンスルホン等のスルホン類；ジメチルスルホキシド、ジフェニルスルホキシド等のスルホキシド類； γ -ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクトン等のラクトン類；テトラグライム、18-クラウン-6等のポリエーテル類、アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類；ジメチルカーボネート、エチレンカーボネート等の炭酸エステル類が挙げられる。

本発明の方法に従って、水素化反応を行うには、反応容器に、原料物質、前記の触媒成分及び前記の高沸点液状物、更に所望により併用溶媒を装入し、これに水素を導入する。水素は、窒素あるいは二酸化炭素等の反応に不活性なガスで希釈されたものであってもよい。反応温度は通常50~250℃、好ましくは100~200℃である。工業的に実施する場合における反応系内の水素圧は通常0.1~100 kg/cm²、好ましくは1~50 kg/cm²である。反応時間は通常数十分~数十時間である。反応は

回分方式及び連続方式の何れでも実施することができる。

連続方式においては、反応液を反応器内に保持したまま、生成ラクトン及び溶媒(使用した場合)をガスとして反応帯域から抜き出すガストリップ方式、又は反応液を溢流させて生成ラクトンを溢流液として反応帯域から抜き出し、蒸留等により生成ラクトンを分離し、残留する高沸点液状物を反応帯域に循環使用する溢流方式、あるいは両者を組合わせて実施する方式等を採用することができる。

(実施例)

以下本発明を実施例及び比較例について更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限りこれ等の実施例に限定されるものではない。

比較例 1

(1) 触媒液の調製：

10 lのSUS製オートクレーブに、トリグライム(トリエチレングリコールジメチルエーテル、溶媒)3.8 l、ルテニウムアセチルアセトナート18.7

g、トリオクチルホスフィン173 g、*p*-トルエンスルホン酸78.8 gを仕込み、窒素雰囲気下、200℃で2時間加熱処理した後40℃に冷却して触媒液を調製した。この触媒液中のルテニウムは1380重量ppmであった。

(2) 水素化反応：

1 lのSUS製オートクレーブに、上記(1)で調製した触媒液をトリグライムで4倍に希釈して得た触媒液500 g、無水コハク酸100 gを仕込み、水素加圧して、水素圧40 kg/cm² G、210℃で3時間水素化反応を行なった。反応終了後、急冷し放圧し、反応混合物をガスクロマトグラフィーにより分析した結果、無水コハク酸の転化率は94%であり、 γ -ブチロラクトンの収率は88.4%であった。また、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)による分析の結果、高沸点液状物の濃度は0.83重量%であり、高沸点液状物の収率は5.6%であった。

(3) 反応液のリサイクル：

上記の反応混合物580 gをガラス製20段のオー

ルターショウ蒸留塔を用い、真空度30 mm Hg、温度135～150℃で精留して γ -ブチロラクトンを留去した。残留液中のルテニウム濃度は680重量ppmであり、高沸点液状物の濃度は0.98重量%であった。この残留液全量を用いて、これに無水コハク酸を、前記(2)の水素化反応における同じ量比で添加して2回目の水素化反応を行ない、次いで上記と同一条件で精留した。この操作を10回繰り返し、11回目の反応成績を調べたところ、無水コハク酸の転化率は89.5%であり、これは1回反応当たり、約2%の失活に相当する。また、 γ -ブチロラクトンの収率は88.6%であった。このときの高沸点液状物の濃度は7.5重量%であった。なお、2回目の仕込みを基準にしたルテニウムの回収率は88.2%であり、反応器を開放して検査したところ、器内表面に黒色のルテニウムが検出された。

実施例 1

比較例1の(2)の水素化反応(11回目)により得られた反応混合物から、 γ -ブチロラクトン、未反応原料及びトリグリムを除去した残留液

112.5 gを、トリグリム262.5 gと混合し、得られた溶液(高沸点液状物濃度を30重量%含有)に、比較例1の(1)の得た触媒液125 gを添加して触媒液500 gを調製した。

上記触媒液を使用し、比較例1の(2)及び(3)と全く同様にして、無水コハク酸の水素化反応を繰り返し実施した。11回目の反応成績は表1の通りであった。

実施例 2

比較例1の(2)の水素化反応(11回目)により得られた反応混合物から、 γ -ブチロラクトン、未反応原料及びトリグリムを除去した残留液(高沸点液状物)225 gを、トリグリム150 gと混合し、得られた溶液(高沸点液状物濃度を60重量%含有)375 gに、比較例1の(1)の得た触媒液125 gを添加して触媒液500 gを調製した。

上記触媒液を使用し、比較例1の(2)及び(3)と全く同様にして、無水コハク酸の水素化反応を繰り返し実施した。11回目の反応成績は表1の通りであった。

表 1

		比較例1	実施例1	実施例2
一回目の反応結果	CSC転化率(%)	94	94.5	94.8
	GBL収率(%)	88.4	90.0	92.1
	HB濃度(%)	0.83	22.9	45.9
十一回目の反応結果	CSC転化率(%)	89.5	92.6	94.4
	GBL収率(%)	88.6	91.0	93.9
	HB濃度(%)	7.5	30.1	50.8
1回当たりの触媒の失活率(%)		2	1	0.2
11回目後のルテニウムの回収率(%)		88.2	93.5	98.8
11回目後の反応器内のルテニウム析出		多量に有り	殆んど無し	全く無し

(注) CSC: 無水コハク酸、GBL: γ -ブチロラクトン、HB: 高沸点液状物

(発明の効果)

本発明方法によれば、ルテニウム系触媒の存在下、ジカルボン酸、ジカルボン酸無水物及び/又はジカルボン酸エステルを水素化することによりラクトン類を製造する際に、水素化反応を、高沸点副生液状物を含む液状媒体中で実施することにより、表1に示すように、触媒寿命を長期間保持することができ、その実用上の価値は大きい。

出願人 三菱化成株式会社

代理人 弁理士 木 邑 林

